

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-213917

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl.

C08F136/06
C08F 4/68

(21)Application number : 2000-026086

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 03.02.2000

(72)Inventor : IWAMOTO YASUMASA

(54) TRANS-1,4-POLYBUTADIENE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel trans-1,4-polybutadiene having a relatively wide molecular weight distribution, a method for manufacturing the same, and a method for controlling the molecular weight of the same.

SOLUTION: The trans-1,4-polybutadiene is characterized in that it contains trans-1,4 bonds occupying 90 mol% or more, has a weight-average molecular weight(Mw) of 500,000 or less, a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 2.5 to 4, and a crystal transfer enthalpy ΔH_{tr} of 70 to 150 J/g. The method for manufacturing the trans-1,4-polybutadiene is characterized in that it uses a catalyst comprising (A) a vanadium compound, (B) a halogen-containing dialkyl aluminum compound, and (C) a halogen-containing sesquialkyl aluminum compound and having a mol ratio of (B)/[(B)+(C)](mol ratio)=0.1 to 0.9.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-213917

(P2001-213917A)

(43) 公開日 平成13年 8 月 7 日 (2001. 8. 7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 8 F 136/06

C 0 8 F 136/06

4 J 0 2 8

4/68

4/68

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-26086 (P2000-26086)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

(22) 出願日 平成12年 2 月 3 日 (2000. 2. 3)

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 岩本 泰昌

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トランス-1, 4-ポリブタジエン及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 比較的に広い分子量分布を有する新規なトランス-1, 4-ポリブタジエン、その製造方法及び分子量をコントロールする方法を提供する。

【解決手段】 トランス-1, 4 結合の含量が 90 モル% 以上、重量平均分子量 (Mw) が 50 万以下、分子量分布 (Mw/Mn) が 2.5~4、及び結晶転移エンタルピー ΔH_{tr} が 70~150 J/g であることを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエン、及び (A) パナジウム化合物、(B) ハロゲン含有ジアルキルアルミニウム化合物、及び (C) ハロゲン含有セスキアルキルアルミニウム化合物からなり、(B) / [(B) + (C)] (モル比) = 0.1~0.9 である触媒を用いることを特徴とする上記のトランス-1, 4-ポリブタジエンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トランス-1, 4結合の含量が90モル%以上、重量平均分子量(Mw)が50万以下、分子量分布(Mw/Mn)が2.5~4、及び結晶転移エンタルピー ΔH_{tr} が70~150 J/gであることを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエン。

【請求項2】 トランス-1, 4構造含量が90モル%以上、重量平均分子量が50万以下、結晶転移エンタルピー ΔH_{tr} が70~150 J/g、及び示差走査型熱量計の等速冷却の測定において70 J/gの発熱が相転移開始温度から12~30℃の温度範囲で終了することを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエン。

【請求項3】 (A) バナジウム化合物、(B) R^1_2A1X (式中、 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。) で表されるハロゲン含有ジアルキルアルミニウム化合物、及び(C) $R^2_2A1X_1$ (式中、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。) で表されるハロゲン含有セスキアルキルアルミニウム化合物からなり、(B)成分と(C)成分の割合が、 $(B)/[(B)+(C)]$ (モル比) = 0.1~0.9である触媒を用いることを特徴とする請求項1~2に記載のトランス-1, 4-ポリブタジエンの製造方法。

【請求項4】 (A) バナジウム化合物、(B) R^1_2A1X (式中、 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。) で表されるハロゲン含有ジアルキルアルミニウム化合物、及び(C) $R^2_2A1X_1$ (式中、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。) で表されるハロゲン含有セスキアルキルアルミニウム化合物からなる触媒を用いるトランス-1, 4-ポリブタジエンの製造方法において、(B)成分と(C)成分の割合を $(B)/[(B)+(C)]$ (モル比) = 0.1~0.9の範囲で変えることを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエンの分子量を調節する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なトランス-1, 4-ポリブタジエン及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリブタジエンは、重合触媒によって種々のマイクロ構造を有するポリマーが得られることが知られている。特に、特開平9-124735号公報、特開平9-268208号公報、特開平9-272861号公報などに記載されているように、トランス1, 4-構造を主要構造とするポリブタジエンは、バナジウム化合物と有機金属化合物からなる触媒系で重合され、生成ポリマーは、結晶転移による潜熱が大きいため、蓄熱材料などへの応用が期待されている。

【0003】 特開平9-268208号公報には、特定

の構造を有し結晶転移エンタルピー変化が70 J/g以上であるトランス-1, 4-ポリブタジエン、および蓄熱材への適用が開示されている。しかしながら、相転移に伴う発熱に関して、冷却過程での転移速度については具体的には記載されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、比較的広い分子量分布を有する新規なトランス-1, 4-ポリブタジエン、その製造方法及び分子量調節方法の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、トランス-1, 4結合の含量が90モル%以上、重量平均分子量(Mw)が50万以下、分子量分布(Mw/Mn)が2.5~4、及び結晶転移エンタルピー ΔH_{tr} が70~150 J/gであることを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエンに関する。

【0006】 また、本発明は、トランス-1, 4構造含量が90モル%以上、重量平均分子量が50万以下、結晶転移エンタルピー ΔH_{tr} が70~150 J/g、及び示差走査型熱量計の等速冷却の測定において70 J/gの発熱が相転移開始温度から12~30℃の温度範囲で終了することを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエンに関する。

【0007】 また、本発明は、(A) バナジウム化合物、(B) R^1_2A1X (式中、 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。) で表されるハロゲン含有ジアルキルアルミニウム化合物、及び(C) $R^2_2A1X_1$ (式中、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。) で表されるハロゲン含有セスキアルキルアルミニウム化合物からなり、(B)成分と(C)成分の割合が、 $(B)/[(B)+(C)]$ (モル比) = 0.1~0.9である触媒を用いることを特徴とする上記のトランス-1, 4-ポリブタジエンの製造方法に関する。

【0008】 (A) バナジウム化合物、(B) R^1_2A1X (式中、 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。) で表されるハロゲン含有ジアルキルアルミニウム化合物、及び(C) $R^2_2A1X_1$ (式中、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。) で表されるハロゲン含有セスキアルキルアルミニウム化合物からなる触媒を用いるトランス-1, 4-ポリブタジエンの製造方法において、(B)成分と(C)成分の割合を $(B)/[(B)+(C)]$ (モル比) = 0.1~0.9の範囲で変えることを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエンの分子量を調節する方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】 トランス-1, 4-ポリブタジエンは、トランス-1, 4結合の含量が1 Rスペクトル、

あるいは $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等スペクトルからの算出で、90%以上、好ましくは95%以上である。

【0010】また、本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、低温結晶構造から高温結晶構造への結晶転移温度が50~80℃であり、分子量、ミクロ構造などによって変えることができる。

【0011】ここで、融点、結晶転移点は示差走査型熱量計(DSC)を用いて測定した。窒素雰囲気下、まず一定温度で昇温し、200℃で完全に融解させた後、一定温度で30℃まで降温し再結晶化し、再度200℃まで昇温する。2回目の昇温時の示差熱を測定し融解に相当するピークのピーク点、結晶転移に相当するピークのピーク点を融点、結晶転移点とする。

【0012】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、重量平均分子量が50万以下、好ましくは20万以下である。また、本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、数平均分子量が好ましくは20万以下、特に好ましくは10万以下である。

【0013】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは融点が好ましくは80~140℃、特に好ましくは80~130℃である。比較的低温であるため、ペレット、薄板、金属板とのラミネーション、中空糸、構造体、キャストフィルム等への成形加工が可能である。また、シリコンオイル、エチレングリコールなどのグリコール類への溶解性を小さく、それらを熱媒体として利用することができる。さらに、窒素密閉雰囲気においては長時間連続使用できる。

【0014】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、好ましくは分子量分布(Mw/Mn)が2.5~4である。

【0015】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、結晶転移エンタルピー ΔH_{tr} が70~150 J/g、好ましくは90~140 J/gである。

【0016】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、示差走査型熱量計の等速冷却の測定において70 J/gの発熱が相転移開始温度から12~30℃の温度範囲で終了する。

【0017】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、(A)バナジウム化合物、(B) R_1R_2AlX (式中、 R_1 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。)で表されるハロゲン含有ジアルキルアルミニウム化合物、及び(C) $R_21.5AlX_{1.5}$ (式中、 R_2 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。)で表されるハロゲン含有セスキアルキルアルミニウム化合物からなる触媒であって、(B)成分と(C)成分の割合が、 $(B)/[(B)+(C)]$ (モル比) = 0.1~0.9である触媒系を用いて製造できる。

【0018】触媒系の(A)バナジウム化合物として

は、バナジウムトリアセチルアセトナート、三塩化バナジウムTHF錯体、オキシ三塩化バナジウム、ナフテン酸バナジウムなどを挙げることができる。

【0019】触媒系の(B)成分は、 R^1_2AlX (式中、 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。)で表されるハロゲン含有ジアルキルアルミニウム化合物である。 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。Xはハロゲンであり、塩素、臭素などが挙げられる。 R^1_2AlX の具体的な化合物としては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムクロライド、ジオクチルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムブロマイドなどを挙げることができる。

【0020】触媒系の(C)成分は、 $R^2_3AlX_{1.5}$ (式中、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示す。)で表されるハロゲン含有セスキアルキルアルミニウム化合物である。 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。Xはハロゲンであり、塩素、臭素などが挙げられる。 $R^2_3AlX_{1.5}$ の具体的な化合物としては、セスキメチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、セスキブチルアルミニウムクロライド、セスキオクチルアルミニウムクロライド、セスキメチルアルミニウムブロマイド、セスキエチルアルミニウムブロマイドなどが挙げられる。

【0021】本発明においては、(B)成分と(C)成分の割合が、 $(B)/[(B)+(C)]$ (モル比) = 0.1~0.9、好ましくは0.15~0.7である。

【0022】重合方法は、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。また、1, 3-ブタジエンそのものを重合溶媒としてもよい。

【0023】各々の重合方法においては、重合時間が5分~12時間、好ましくは5分~2時間、重合温度が-20~100℃、好ましくは0~60℃で行うことができる。

【0024】本発明においては、特に限定されないが、前記の触媒系でブタジエンの重合を行うことができる。ただし、ポリマー物性を損なわない範囲において少量の異種オレフィン、共役ジエン、又は非共役ジエンとの共

重合を行ってもよい。オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ノルボルネン、シクロペンテン、トリメチルビニルシランなどが挙げられる。共役ジエンとしては、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどが挙げられる。非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、あるいは1,5-ヘキサジエンなどが挙げられる。

【0025】本発明のトランス-1,4-ポリブタジエンには、アミン-ケトン系、芳香族第2級アミン系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系ベンツイミダゾール系、ジチオカルバミン酸系、チオウレア系、亜リン酸系、有機チオ酸系、特殊ワックス系、また2種類以上の混合系等の抗酸化剤、光安定剤、熱安定剤等を、約0.01~4phr添加することによってポリマーの安定性、寿命を伸ばすことができる。これらは、たとえばトリス(ノニルフェニル)ホスファイト、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどである。

【0026】

【実施例】「トランス-1,4結合の含量」とは、日本電子製回折格子赤外分光光度計(FT-IR)JIR-5500を用い、KBR錠剤法で求めたIRスペクトルから算出した。すなわち、966 cm^{-1} 、730 cm^{-1} 、912 cm^{-1} のピークから、トランス-1,4、シス-1,4、ビニル結合の各割合を計算で求めた。

【0027】「融点」及び「結晶転移点」は以下のよう*30

*に求めた。セイコー電子工業株式会社製SSC5200の示差走査型熱量計(DSC)を用い、アルミ製サンプルパンに試料10mgを入れシールしたものを、窒素雰囲気下、まず室温より10℃/分で昇温し、250℃10分加熱することにより完全に融解させた後、-5℃/分で-30℃まで降温し10分間保持し、再度10℃/分で200℃まで昇温した。2回目の昇温時の示差熱を測定し融解に相当するピークの温度、結晶転移に相当するピークの温度をそれぞれ「融点」、「結晶転移点」とした。

【0028】重量平均分子量及び数平均分子量は、スチレンを標準物質としゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、溶媒としてo-ジクロロベンゼンを用いて求めたものである。

【0029】(実施例1)十分に窒素置換したフラスコにヘプタン84ml、ブタジエン16mlを加えた後、(A)バナジウムトリアセチルアセトナート(V(AA))0.1mmol、(B)ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)2mmol、(C)エチルアルミニウムセスキクロライド(EASC)8mmolを順次加え重合を開始した。重合は窒素雰囲気下、20℃で5分間行った。2%HCl/エタノール300mlを加えて重合体を沈殿させ回収した。表1~2に条件及び結果をまとめて示した。

【0030】(実施例2~10)(比較例1~2)

表1に示した条件で行った以外は、実施例1と同様に重合を行いトランス-1,4-ポリブタジエンを得た。表2に結果をまとめた。

【0031】

【表1】

実施例 No.	(B)DEAC mmol	(C)EASC mmol	(B)/(B)+(C)	収量 g	収率 g/mmol	生産性 g/mmol·hr
1	2	8	0.2	2.08	20.8	249
2	4	6	0.4	1.84	18.4	221
3	8	2	0.8	1.18	11.8	142
4	9	1	0.9	0.68	6.8	82
5	2	4	0.33	1.58	15.8	189
6	2	6	0.25	1.74	17.4	208
7	2	8	0.2	2.08	20.8	249
8	2	8	0.2	1.82	18.2	218
9	2	10	0.17	1.89	18.9	227
10	2	15	0.12	1.64	16.4	197
比較例						
1	0	10	0	1.05	10.5	126
2	10	0	1	trace	trace	0

【0032】

【表2】

実施例 No.	相転移開 始温度(°C)	結晶転移 エンタルピー ΔH_{tr} (J/g)	融点 M_p (°C)	重量平均 分子量(M_w)	数平均分 子量(M_n)	M_w/M_n
1	56.9	71.9	100.7	127,000	44,000	2.88
2	57.8	74.6	104.3	104,000	39,000	2.68
3	64.1	108	115	67,000	27,000	2.45
4	70.1	103.8	125.1	16,000	7,000	2.34
5	58.7	83.7	103.9	118,000	37,000	3.17
6	57.3	80.6	103.4	98,000	34,000	2.91
7	56.9	71.9	100.7	127,000	44,000	2.88
8	55.1	57.9	92.2	104,000	38,000	2.73
9	58.2	80.6	103.4	85,000	39,000	2.2
10	57.3	79.7	102.9	87,000	29,000	2.95
比較例						
1	58.5	68.2	98.4	55,000	32,000	1.75
2	—	—	—	—	—	—

【0033】

＊トランス-1, 4-ポリブタジエン、その製造方法及び

【発明の効果】比較的に広い分子量分布を有する新規な＊ 分子量をコントロールする方法を提供できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC38A BA00A
 BA02B BB00A BB02B BC16B
 BC19B CA14A EA01 EB02
 EB03 EB04 EB05 EB09 EB10
 EB12 EB13 EB14 EB18 EB26
 EC01 EC02 GA01 GA06 GA11
 GA18
 4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA16Q
 AA17Q AA19Q AP16Q AR04Q
 AR11Q AR22Q AS01Q AS02P
 AS03Q AS04Q AS11Q AS15Q
 BC08Q CA01 CA14 DA01
 DA04 DA41 FA09 FA39